



RADIATION IMAGE CONVERSION PANEL AND MANUFACTURE THEREOF

Patent number: JP2278196
Publication date: 1990-11-14
Inventor: KOJIMA YASUSHI; others: 02
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
- **international:** G21K4/00; C09K11/08
- **european:**
Application number: JP19890101443 19890419
Priority number(s):

Abstract of JP2278196

PURPOSE:To enable manufacturing a radiation image conversion panel having a high packing of a fluorescent body and a high sensitivity by applying a surface treatment to simulated phosphorescent particles in a fluorescent layer, by use of a coupling agent of a titanate series.

CONSTITUTION:A coupling agent of a titanate series has a function to loosen aggregation by forming an organic monomolecular film on an inorganic surface, to distribute fluorescent particles homogeneously. As this sort of a coupling agent, it is preferable to use a light yellow liquid solvent such as a tetraoctyl bis (ditridecyl phosphite) titanate and the like. A surface treatment method is appropriately selected from already known methods such as a dry direct treatment, according to the fluorescent body and the solvent to be used. In this way, a fluorescent sheet consisting of a surface-treated fluorescent body and a binder is produced, and the sheet is placed on a carrier body. At the same time, the sheet is compressed at a temperature higher than a softening temperature or a melting point of the binder. This process can raise the packing of the fluorescent body while suppressing decrease of the sensitivity.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-278196

⑬ Int. Cl.⁵

G 21 K 4/00
C 09 K 11/08

⑭ 発明の名称

⑮ 特許庁

N 8805-2G
G 7043-4H

⑯ 公開 平成2年(1990)11月14日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全12頁)

⑰ 発明の名称 放射線像変換パネルおよびその製造法

⑱ 特 願 平1-101443

⑲ 出 願 平1(1989)4月19日

⑳ 発 明 者 小 島 靖 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内

㉑ 発 明 者 幸 田 勝 博 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内

㉒ 発 明 者 松 本 宏 志 神奈川県足柄上郡開成町宮台798番地 富士写真フイルム株式会社内

㉓ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社 神奈川県横浜市中区210番地

㉔ 代 理 人 弁理士 柳川 豊男

明 細 書

1. 発明の名称

放射線像変換パネルおよび
その製造法

2. 特許請求の範囲

1. 支持体と、この支持体上に設けられた結合剤と輝尽性蛍光体とかうなる蛍光体層によって実質的に構成される放射線像変換パネルであって、前記蛍光体層中における前記輝尽性蛍光体粒子がチタネート系カップリング剤によって表面処理されていることを特徴とする放射線像変換パネル。

2.

a) 輝尽性蛍光体粒子をチタネート系カップリング剤によって表面処理する工程、

b) 結合剤と前記表面処理済みの輝尽性蛍光体とかうなる蛍光体シートを形成する工程、

c) 前記蛍光体シートを支持体上に展せ、前記結合剤の硬化温度または融点以上の温度で、圧縮しながら前記蛍光体シートを支持体上に接着する工程。

からなることを特徴とする放射線像変換パネルの製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の分野〕

本発明は、輝尽性蛍光体を利用する放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネルおよびその製造法に関するものである。

〔発明の技術的背景および従来技術〕

従来の放射線写真法に代る方法として、たとえば特開昭55-12145号公報などに記載されているような輝尽性蛍光体を用いる放射線像変換方法が知られている。この方法は、輝尽性蛍光体を含む放射線像変換パネル(蓄積性蛍光体シートとも称する)を利用するので、被写体を透過したあるいは被写体から発せられた放射線を該パネルの輝尽性蛍光体に吸収させ、そのうちに輝尽性蛍光体を可視光線、赤外線などの電磁波(励起光)で時系列的に励起することにより、該輝尽性蛍光体中に蓄積されている放射線エネルギーを蛍光(輝尽性蛍光)として放出させ、この

蛍光を光学的に読み取って電気信号を得、得られた電気信号に基づいて被写体あるいは被撮体の放射線画像を可視像として再生するものである。

この放射線像変換方法によれば、従来の放射線写真フィルムと増感紙との組合せを用いる放射線写真法による場合に比較して、はるかに少ない被曝線量で情報量の豊富な放射線像を得ることができるという利点がある。従って、この方法は、特に医療診断を目的とするX線撮影等の直接区域用放射線撮影において利用価値の非常に高いものである。

放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネルは、基本構造として、支持体とその片面に設けられた輝尽性蛍光体層とからなるものである。なる、蛍光体層が自己支持性である場合には必ずしも支持体を必要としない。また、この輝尽性蛍光体層の支持体とは反対側の表面（支持体に向していない側の表面）には一般に、透明な保護膜が設けられていて、蛍光体層を化学的な食害あるいは物理的な衝撃から保護している。

放射線像変換パネルの感度は、基本的にはパネルに含有されている輝尽性蛍光体の総輝尽発光量に依存し、この総発光量は蛍光体自体の発光輝度によるのみならず、蛍光体層における蛍光体の含有量によっても異なる。蛍光体の含有量が多いことはまたX線等の放射線に対する吸収率大であることを意味するから、一層高い感度が得られ、同時に画質（特に、粒状性）が向上する。一方、蛍光体層における蛍光体の含有量が一定である場合には、蛍光体粒子が密に充填されているほどその層厚を薄くすることができるから、散乱による励起光の広がりを少なくすることができ、相対的に高い鮮鋭度を得ることができる。

本発明人は、蛍光体が密に充填された蛍光体層を持つ放射線像変換パネルの一つとして、蛍光体層を圧縮処理することにより蛍光体層の空隙率を低下せしめた放射線像変換パネルおよびその製造法をすでに公開している（特開昭59-126299号公報、特開昭59-126300号公報参照）。

輝尽性蛍光体層は一般に、輝尽性蛍光体とこれを含浸状態で含有支持する結合剤とからなるものであり、輝尽性蛍光体はX線などの放射線を吸収したのち励起光の照射を受けると輝尽発光を示す性質を有するものである。従って、被写体を透過したあるいは被撮体から発せられた放射線は、その放射線量に比例して放射線像変換パネルの輝尽性蛍光体層に吸収され、パネルには被写体あるいは被撮体の放射線像が放射線エネルギーの蓄積像として形成される。この蓄積像は、上記励起光を照射することにより輝尽発光光として放出させることができ、この輝尽発光光を光学的に読み取って電気信号に変換することにより放射線エネルギーの蓄積像を画像化することが可能となる。

放射線像変換方法は上述のように非常に有利な画像形成方法であるが、この方法に用いられる放射線像変換パネルも従来の放射線写真法に用いられる増感紙と同様に、高感度であってかつ画質（鮮鋭度、粒状性など）の良い画像を与えるものであることが望まれる。

上記の放射線像変換パネルは、蛍光体層を圧縮処理することで、蛍光体層中の蛍光体の密度をこれまでの放射線像変換パネルよりも高くしたものであった。その結果、この放射線像変換パネルは優れた鮮鋭度を持つものとなったが、その反面、圧縮処理により蛍光体が一層密にされるため感度の低下が生じるという問題があった。

【発明の要旨】

本発明は、蛍光体の充填率が高く、しかも感度も高い放射線像変換パネルを提供することを目的とするものである。

また、本発明は、圧縮処理による感度低下を抑制しつつ蛍光体充填率を高めることのできる放射線像変換パネルの製造法を提供することを目的とするものである。

上記の目的は、本発明の、支持体と、この支持体上に設けられた結合剤と輝尽性蛍光体とからなる蛍光体層によって実質的に構成される放射線像変換パネルであって、前記蛍光体層中における前記輝尽性蛍光体粒子がナタネート系カップリング

剤によって表面処理されていることを特徴とする放射線像変換パネル、および

- a) 輝尽性蛍光体粒子をチタネート系カップリング剤によって表面処理する工程、
- b) 結合剤と前記表面処理済みの輝尽性蛍光体とからなる蛍光体シートを形成する工程、
- c) 前記蛍光体シートを支持体上に載せ、前記結合剤の軟化温度または融点以上の温度で、圧縮しながら前記蛍光体シートを支持体上に接着する工程、

からなることを特徴とする放射線像変換パネルの製造法によって達成することができる。

チタネート系カップリング剤はシラン系カップリング剤と異なり、無機質表面に有機質の単分子膜を形成することによって表面をほどこして蛍光体粒子の均一分散化をおこない、無機質と有機質の接合をよくし加工性を高める働きがある。

本発明の放射線像変換パネルは、輝尽性蛍光体粒子表面が上記のチタネート系カップリング剤によって表面処理されたうえで加圧処理されて蛍光

体の充満度を高めているので、蛍光体粒子が均一に分散し、蛍光体表面と結合剤樹脂との親和性が向上した状態で圧縮される。従って、蛍光体粒子同士が圧縮によって互いに隙間に合うといったことを抑制することができる。しかも、本発明の放射線像変換パネルの製造法は、予め蛍光体と結合剤からなる蛍光体のシートを作っておき、この蛍光体シートを支持体の上に載せて結合剤の軟化温度または融点以上で支持体上への設置と同時に圧縮を行なうので、さらに蛍光体の脱落を防ぐことができる。

すなわち、所給の際、軟化温度もしくは融点以上の温度にされた結合剤中に分散された蛍光体結晶は、ある程度の自由度を持った状態で圧力を受けるために、加わる圧力によって蛍光体結晶は配向することができる。しかも蛍光体シートを支持体に固定しない状態で圧力を加え、圧縮しながら支持体上へ設置するので、蛍光体シートに加わる圧力は、蛍光体結晶を配向させるように働くと同時に、蛍光体シートが固定されていれば結晶を破

壊してしまうような圧力でもシートを破く延ばし広げるように働く。

本発明における好ましい態様を、以下に列記する。

- (1) 上記結合剤が、熱可塑性エラストマーであることを特徴とする放射線像変換パネル。
- (2) 上記結合剤が、軟化温度または融点が30～300℃である熱可塑性エラストマーであることを特徴とする放射線像変換パネル。
- (3) 上記結合剤が、軟化温度または融点が30～200℃である熱可塑性エラストマーであることを特徴とする放射線像変換パネル。
- (4) 上記結合剤が、軟化温度または融点が30～150℃である熱可塑性エラストマーであることを特徴とする放射線像変換パネル。
- (5) 上記チタネート系カップリング剤が、淡黄色液体であることを特徴とする放射線像変換パネル。
- (6) 上記結合剤が、熱可塑性エラストマーであることを特徴とする放射線像変換パネルの製造

法。

- (7) 上記結合剤が、軟化温度または融点が30～300℃である熱可塑性エラストマーであることを特徴とする放射線像変換パネルの製造法。
- (8) 上記結合剤が、軟化温度または融点が30～200℃である熱可塑性エラストマーであることを特徴とする放射線像変換パネルの製造法。
- (9) 上記結合剤が、軟化温度または融点が30～150℃である熱可塑性エラストマーであることを特徴とする放射線像変換パネルの製造法。
- (10) 上記チタネート系カップリング剤が、淡黄色液体であることを特徴とする放射線像変換パネルの製造法。
- (11) 上記工程a)に先立って、予め支持体上に接着層および/または光反射層を付設しておくことを特徴とする放射線像変換パネルの製造法。
- (12) 上記工程c)における圧縮を、カレンダーロールを用いて行なうことを特徴とする放射線像変換パネルの製造法。
- (13) 上記工程c)における圧縮を、50kg

w/cm^2 以上の圧力で行なうことを特徴とする放射線像変換パネルの製造法。

【発明の構成】

本発明の放射線像変換パネルは、例えば、以下に述べる本発明の放射線像変換パネルの製造法によって製造することができる。

本発明の放射線像変換パネルの製造法は、

a) 輝尽性蛍光体粒子をチタネート系カップリング剤によって表面処理する工程、

b) 結合剤と前記表面処理済みの輝尽性蛍光体とからなる蛍光体シートを形成する工程、

c) 前記蛍光体シートを支持体上に置き、前記結合剤の硬化温度または融点以上の温度で、圧縮しながら前記蛍光体シートを支持体上に接合する工程、

からなっている。

まず、工程 a) について述べる。

工程 a) では、輝尽性蛍光体粒子をチタネート系カップリング剤によって表面処理する。

以下に本発明において使用する蛍光体について

Eu, Sm 、

特開昭55-12142号公報に記載されている $\text{ZnS}:\text{Cu}, \text{Pb}, \text{BaO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$; Eu (ただし、 $0.8 \leq x \leq 1.0$)、および、 $\text{M}^2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2:\text{A}$ (ただし、 M^2 は $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Cd}$ 、または Ba であり、 A は $\text{Ce}, \text{Tb}, \text{Eu}, \text{Tm}, \text{Pr}, \text{Bi}$ 、または Mn であり、 x は、 $0.9 \leq x \leq 2.5$ である)。

特開昭55-12143号公報に記載されている $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Mg}, \text{Ca})\text{FX} \cdot a\text{Eu}$ (ただし、 X は Cl および Br のうちの少なくとも一つであり、 x および y は、 $0 < x + y \leq 0.6$ 、かつ $xy = 0$ であり、 a は、 $10^{-6} \leq a \leq 5 \times 10^{-2}$ である)。

特開昭55-12144号公報に記載されている $\text{LnOX}:\text{xA}$ (ただし、 Ln は $\text{La}, \text{Y}, \text{Gd}$ 、および Lu のうちの少なくとも一つ、 X は Cl および Br のうちの少なくとも一つ、 A は Ce および Tb のうちの少なくとも一つ、そし

述べる。

輝尽性蛍光体は、先に述べたように放射線を照射した後、励起光を照射すると輝尽発光を示す蛍光体であるが、実用的な面からは波長が $400 \sim 900 \text{ nm}$ の範囲にある励起光によって $300 \sim 500 \text{ nm}$ の波長範囲の輝尽発光を示す蛍光体であることが望ましい。本発明の放射線像変換パネルに用いられる輝尽性蛍光体の例としては、

特開昭48-80487号公報に記載されている $\text{BaSO}_4:\text{AX}$ および特開昭48-80489号公報に記載されている $\text{SrSO}_4:\text{AX}$ で表される蛍光体、

特開昭53-39277号公報に記載されている $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Cu}, \text{Ag}$ 、

特開昭54-47883号公報に記載されている $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_2:\text{Cu}$ および $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{R}_2\text{O})_2:\text{Cu}, \text{Ag}$ 、

本特許第3,868,527号明細書に記載されている $\text{SrS}:\text{Ce}, \text{Sm}, \text{SrS}:\text{Eu}, \text{Sm}, \text{TbO}_2 \cdot \text{Fe}$ 、および $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}:$

Eu, Sm 、 x は、 $0 < x < 0.1$ である)。

特開昭55-12145号公報に記載されている $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{M}^2)\text{FX}:\text{yA}$ (ただし、 M^2 は $\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Zn}$ 、および Cd のうちの少なくとも一つ、 X は Cl, Br 、および I のうちの少なくとも一つ、 A は $\text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ce}, \text{Tm}, \text{Dy}, \text{Pr}, \text{Ho}, \text{Nd}, \text{Yb}$ 、および Er のうちの少なくとも一つ、そして x は、 $0 \leq x \leq 0.6$ 、 y は、 $0 \leq y \leq 0.2$ である)。

特開昭55-843897号公報に記載されている $\text{BaFX}:\text{xCe}, \text{yA}$ で表される蛍光体

特開昭55-180078号公報に記載されている $\text{M}^2\text{FX}:\text{xAl}_2\text{O}_3:\text{yLn}$ (ただし、 M^2 は $\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Mg}, \text{Zn}$ 、および Cd のうちの少なくとも一つ、 A は $\text{BaO}, \text{MgO}, \text{CaO}, \text{SrO}, \text{BaO}, \text{ZnO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{La}_2\text{O}_3, \text{In}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{TiO}_2, \text{ZrO}_2, \text{GeO}_2, \text{SnO}_2, \text{Nb}_2\text{O}_5, \text{Ta}_2\text{O}_5$ 、および TbO_3 のうちの少な

くとも一種、 L は $Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Sm$, および Gd のうちの少なくとも一種、 X は Cl, Br , および I のうちの少なくとも一種であり、 x および y はそれぞれ $5 \times 10^{-5} \leq x \leq 0.5$, および $0 < y \leq 0.2$ である]の組成式で表わされる蛍光体。

特開昭56-116777号公報に記載されている $(Ba_{1-x}M^I_x)F_{2-2x}BaX_2: yEu, zA$ [ただし、 M^I はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛、およびカドミウムのうちの少なくとも一種、 X は塩素、臭素、および炭素のうちの少なくとも一種、 A はジルコニウムおよびスカンジウムのうちの少なくとも一種であり、 a, x, y , および z はそれぞれ $0.5 \leq a \leq 1.25$, $0 \leq x \leq 1$, $10^{-5} \leq y \leq 2 \times 10^{-3}$, および $0 < z \leq 10^{-3}$ である]の組成式で表わされる蛍光体。

特開昭57-23673号公報に記載されている $(Ba_{1-x}M^I_x)F_{2-2x}BaX_2:$

$M^I O X: xCo$ [ただし、 M^I は $Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$, および Bi からなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属であり、 X は Cl および Br のうちのいずれか一方あるいはその両方であり、 x は $0 < x < 0.1$ である]の組成式で表わされる蛍光体。

特開昭58-206578号公報に記載されている $Ba_{1-x}M^I_xL_zFX: yEu^{2+}$ [ただし、 N は Li, Na, K, Rb , および Cs からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を置き、 L は、 $Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, Ga, In$, および Tl からなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属を置き、 X は、 Cl, Br , および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを置き、そして、 x は $10^{-5} \leq x \leq 0.5$, y は $0 < y \leq 0.1$ である]の組成式で表わされる蛍光体。

yEu, zB [ただし、 M^I はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛、およびカドミウムのうちの少なくとも一種、 X は塩素、臭素、および炭素のうちの少なくとも一種であり、 a, x, y , および z はそれぞれ $0.5 \leq a \leq 1.25$, $0 \leq x \leq 1$, $10^{-5} \leq y \leq 2 \times 10^{-3}$, および $0 < z \leq 2 \times 10^{-3}$ である]の組成式で表わされる蛍光体。

特開昭57-23675号公報に記載されている $(Ba_{1-x}M^I_x)F_{2-2x}BaX_2: yEu, zA$ [ただし、 M^I はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛、およびカドミウムのうちの少なくとも一種、 X は塩素、臭素、および炭素のうちの少なくとも一種、 A は亜鉛および炭素のうちの少なくとも一種であり、 a, x, y , および z はそれぞれ $0.5 \leq a \leq 1.25$, $0 \leq x \leq 1$, $10^{-5} \leq y \leq 2 \times 10^{-3}$, および $0 < z \leq 5 \times 10^{-3}$ である]の組成式で表わされる蛍光体。

特開昭58-69281号公報に記載されてい

特開昭59-27000号公報に記載されている $BaFX \cdot xA: yEu^{2+}$ [ただし、 X は、 Cl, Br , および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、 A は、テトラフルオロホフ酸化合物の誘導体であり、そして、 x は $10^{-5} \leq x \leq 0.1$, y は $0 < y \leq 0.1$ である]の組成式で表わされる蛍光体。

特開昭59-38278号公報に記載されている $xM, (PO_4)_nNX, yA, M, (PO_4)_n: yA$ および $nRoX, mAX_2: xEu, nRoX, mAX_2: xEu, ySm, M^I X \cdot aM^{II}X_2 \cdot bM^{III}X_3: cA$ で表わされる蛍光体。

特開昭59-47289号公報に記載されている $BaFX \cdot xA: yEu^{2+}$ [ただし、 X は、 Cl, Br , および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、 A は、ヘキサフルオロケイ酸、ヘキサフルオロオキタン酸およびヘキサフルオロジルコニウム酸の一種もしくは二価金属の塩からなるヘキサフルオロ化合物群より選ばれる少なくとも一種の化合物の誘導体であり、

そして、 x は $10^{-4} \leq x \leq 10^{-1}$ 、 y は $0 < y \leq 0.1$ である]の組成式で表わされる蛍光体、

特開昭59-56479号公報に記載されている $BaF_2 \cdot xMgX_2 \cdot aEu^{2+}$ [ただし、 x および x' は、それぞれ Ca 、 Br 、および I のうち少なくとも一種であり、 x および a はそれぞれ $0 < x \leq 2$ 、および $0 < a \leq 0.2$ である]の組成式で表わされる蛍光体、

特開昭59-56480号公報に記載されている $M^{1+}F_x \cdot xNaX_2 \cdot yEu^{2+} \cdot zA$ [ただし、 M^{1+} は、 Ba 、 Sr 、および Ca からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； x および x' は、それぞれ Ca 、 Br 、および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり； A は、 V 、 Cr 、 Mn 、 Po 、 Co 、および Ni より選ばれる少なくとも一種の遷移金属であり；そして、 x は $0 < x \leq 2$ 、 y は $0 < y \leq 0.2$ 、および z は $0 < z \leq 10^{-1}$ である]の組成式で表わされる蛍光体、

特開昭59-75200号公報に記載されて

る $M^{1+}X_2 \cdot aM^{1+}X' \cdot xEu^{2+}$ [ただし、 M^{1+} は Ba 、 Sr および Ca からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； x および x' は Ca 、 Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであって、かつ $x+x' \geq 1$ であり；そして、 a は $0.1 \leq a \leq 10.0$ 、 x は $0 < x \leq 0.2$ である]の組成式で表わされる輝尽性蛍光体、

特開昭60-101172号公報に記載されている $M^{1+}PX_2 \cdot aM^{1+}X' \cdot xEu^{2+}$ [ただし、 M^{1+} は Ba 、 Sr および Ca からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； M^{1+} は Rb および Cs からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり； x は Ca 、 Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり； x' は F 、 Cl 、 Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして、 a および x はそれぞれ $0 \leq a \leq 4.0$ および $0 < x \leq 0.2$ である]の組成式で表わされる輝尽性蛍光体、

いる $M^{1+}FX_2 \cdot aM^{1+}X' \cdot bM^{2+}X'' \cdot cM^{3+}X''' \cdot xA \cdot yEu^{2+}$ [ただし、 M^{1+} は Ba 、 Sr 、および Ca からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； M^{1+} は Li 、 Na 、 K 、 Rb 、および Cs からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり； M^{2+} は Be および Mg からなる群より選ばれる少なくとも一種の二価金属であり； M^{3+} は Al 、 Ga 、 In 、および Tl からなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属であり； A は金属化合物であり； x は Ca 、 Br 、および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり； x' 、 x'' 、および x''' は、 F 、 Cl 、 Br 、および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして、 a は $0 \leq a \leq 2$ 、 b は $0 \leq b \leq 10^{-1}$ 、 c は $0 \leq c \leq 10^{-1}$ 、かつ $a+b+c \geq 10^{-1}$ であり； x は $0 < x \leq 0.5$ 、 y は $0 < y \leq 0.2$ である]の組成式で表わされる蛍光体、

特開昭60-84381号公報に記載されてい

る $M^{1+}X_2 \cdot xBi$ [ただし、 M^{1+} は Rb および Cs からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり； x は Ca 、 Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、そして、 x は $0 < x \leq 0.2$ の範囲の数値である]の組成式で表わされる輝尽性蛍光体、

ナゾを巻けることができる。

また、上記特開昭60-84381号公報に記載されている $M^{1+}X_2 \cdot aM^{1+}X' \cdot xEu^{2+}$ 輝尽性蛍光体には、以下に示すような添加物が $M^{1+}X_2 \cdot aM^{1+}X'$ 1モル当り以下の割合で含まれていてもよい。

特開昭60-155379号公報に記載されている $bM^{1+}X_2$ (ただし、 M^{1+} は Rb および Cs からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり、 X'' は F 、 Cl 、 Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、そして、 b は $0 < b \leq 10.0$ である)；特開昭60-221483号公報に記載されてい

る $bKX'' \cdot cMgX''$; $dMgX''$; (ただし、 M は Sc , Y , La , Gd および Lu からなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属であり、 X'' , X'' および X'' はいずれも F , Cl , Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、そして b , c および d はそれぞれ、 $0 \leq b \leq 2$, 0 , $0 \leq c \leq 2$, 0 , $0 \leq d \leq 2$, 0 であって、かつ $2 \times 10^{-4} \leq b + c + d$ である); 特開昭60-228692号公報に記載されている yB (ただし、 y は $2 \times 10^{-4} \leq y \leq 2 \times 10^{-2}$ である); 特開昭60-228693号公報に記載されている bA (ただし、 A は SiO , および P_2O_5 からなる群より選ばれる少なくとも一種の酸化物であり、そして b は $10^{-4} \leq b \leq 2 \times 10^{-2}$ である); 特開昭61-120883号公報に記載されている $bSiO$ (ただし、 b は $0 < b \leq 3 \times 10^{-2}$ である); 特開昭61-120886号公報に記載されている $bSnX''$; (ただし、 X'' は F , Cl , Br および I からなる群より選ばれる少な

くとも一種のハロゲンであり、そして b は $0 < b \leq 10^{-2}$ である); 特開昭61-235486号公報に記載されている $bCaX'' \cdot cSnX''$; (ただし、 X'' および X'' はそれぞれ F , Cl , Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、そして b および c はそれぞれ、 $0 < b \leq 10$, 0 および $10^{-4} \leq c \leq 2 \times 10^{-2}$ である); および特開昭61-235487号公報に記載されている $bCsX'' \cdot yLn''$ (ただし、 X'' は F , Cl , Br および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり、 Ln は Sc , Y , Co , Pf , Nd , Sm , Gd , Tb , Dy , Ho , Er , Tm , Yb および Lu からなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素であり、そして b および y はそれぞれ、 $0 < b \leq 10$, 0 および $10^{-4} \leq y \leq 1$, $B \times 10^{-2}$ である)。

上記の輝尽性蛍光体のうちで、二価ユーロピウム賦活アルカリ土類金属ハロゲン化物系蛍光体およびセリウム賦活希土類オキシハロゲン化物系

蛍光体は高輝度の輝尽発光を示すので特に好ましい。ただし、本発明に用いられる輝尽性蛍光体は上述の蛍光体に限られるものではなく、放射線を照射したのちに励起光を照射した場合に輝尽発光を示す蛍光体であればいかなるものであってもよい。

以下余白

以上のような輝尽性蛍光体をチタネート系カップリング剤によって表面処理する。

チタネート系カップリング剤は、樹脂との親和性を与える、もしくは樹脂と反応する基の部分と親和性の部分とを有しており、従来のシラン系とは異なり、無機質表面に有機質の単分子膜を形成することにより親和性をほとんど微粒子の均一分散化をおこない、ひいては有機質と無機質とをよく接合し、加工性を高める働きがある。このようなチタネート系カップリング剤の例としては、テトラオクチル・ビス(ジトリデシルホスフェイト)チタネート、ビス(ジオクチルバイロホスフェート)オキシセアレート・チタネート、ビス(ジオクチルバイロホスフェート)エチレン・チタネート、イソプロピル・トリオクタノイル・チタネート、イソプロピル・ジメタクリル・イソステアロイル・チタネート、イソプロピル・トリイソステアロイル・チタネート、イソプロピル・トリリス(N-アミノエナル-アミノエナル)・チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシエチル

-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイト・チタネート、イソプロピル・トリドデシルベンゼン・スルホニル・チタネート、イソプロピル・イソステアロイル・ジブチル・チタネート、イソプロピル・トリ(ジオクチルホスフェート)・チタネート、イソプロピル・トリクミルフェニル・チタネート、テトライソプロピル・ビス(ジオクチルホスファイト)・チタネートなどを挙げることができる。これらのうち、テトラオクチル・ビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、ビス(ジオクチルバイロホスフェート)オキシセテート・チタネートおよびビス(ジオクチルバイロホスフェート)エチレン・チタネートなどの低黄色液体のチタネート系カップリング剤は、カップリング剤の色が助起光や受光系に悪影響をおよぼす恐れがないので好ましい。

表面処理の方法は、乾式法直接処理、溶剤処理、水スプレー処理など従来から知られている処理方法の中から、受光体およびカップリング剤によって適宜選択できる。

ル、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノールなどの低級アルコール；メチレンクロライド、エチレンクロライドなどの塩素原子含有炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの低級脂肪酸と低級アルコールとのエステル；ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル；そして、これらの混合物を挙げることができる。

塗布液における結合剤と導光性蛍光体との混合比は、目的とする放射線変換パネルの特性、蛍光体の種類などによって異なるが、一般には結合剤と蛍光体との混合比は、1:1乃至1:100(重量比)の範囲から選ばれ、そして特に1:8乃至1:40(重量比)の範囲から選ぶのが好ましい。

なお、塗布液には、該塗布液中における蛍光体の分散性を向上させるための分散剤、また、形成後の蛍光体層中における結合剤と蛍光体との間の

次に、前記工程b)について説明する。

まず、上記の工程a)によって表面処理された蛍光体と結合剤とを適当な溶剤に加え、これを充分に混合して結合剤溶液中に導光性蛍光体が均一に分散した塗布液を調製する。

結合剤としては、常温で弾力を持ち、加熱されると流動性を持つようになる熱可塑性エラストマーが好適に用いられる。熱可塑性エラストマーの例としては、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリブタジエン、エチレン酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、天然ゴム、フッ素ゴム、ポリイソブレン、塩素化ポリエチレン、スチレン-ブタジエンゴム、シリコンゴムなどを挙げることができる。

上記の熱可塑性エラストマーのうち、軟化温度または融点が30℃~300℃であるものが一般的に用いられるが、30℃~200℃のものが好ましく、30℃~150℃のものを用いるのがさらに好ましい。

塗布液調製用の溶剤の例としては、メタノー

結合力を向上させるための可塑剤などの種々の添加剤が混合されていてもよい。そのような目的に用いられる分散剤の例としては、フタル酸、ステアリン酸、カプロン酸、親油性界面活性剤などを挙げることができる。そして可塑剤の例としては、磷酸トリフェニル、磷酸トリクレジル、磷酸ジフェニルなどの磷酸エステル；フタル酸ジエチル、フタル酸ジメチルなどのフタル酸エステル；グリコール酸エチルブチルエチル、グリコール酸ブチルブチルブチルなどのグリコール酸エステル；そして、トリエチレングリコールとアジピン酸とのポリエステル、ジエチレングリコールとコハク酸とのポリエステルなどのポリエチレングリコールと脂肪族二塩基酸とのポリエステルなどを挙げることができる。

ト原のようにして調製された蛍光体と結合剤とを含有する塗布液を、次に、シート形成用の仮支持体の表面に均一に塗布することにより塗布液の塗膜を形成する。この塗布操作は、通常の塗布手段、たとえば、ドクターブレード、ロールコー

ター、ナイフコッターなどを用いることにより行なうことができる。

仮支持体は、例えば、ガラス、金属の板、あるいは従来の放射線写真法における増感紙（または増感用スクリーン）の支持体として用いられている各種の材料、あるいは放射線像変換パネルの支持体として公知の材料から任意に選ぶことができる。そのような材料の例としては、セルロースアセテート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、トリメアート、ポリカーボネートなどのプラスチック樹脂のフィルム、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔などの金属シート、通常の紙、バライタ紙、レコンコート紙、二酸化チタンなどの顔料を含有するピグメント紙、ポリビニルアルコールなどをサイジングした紙、アルミナ、シリコニア、マグネシア、チタニアなどのセラミックスの板あるいはシートなどを挙げることができる。

仮支持体上に蛍光体層形成用塗布液を塗布し、乾燥のち、仮支持体からはがして放射線像変換

パネルの蛍光体層となる蛍光体シートとする。従って、仮支持体の表面に必ず離型剤を塗布しておき、形成された蛍光体シートが仮支持体からはがし易くなるようにしておくことが好ましい。

次に本発明の放射線像変換パネルの製造法における工程c)について述べる。

まず、上記のように形成した蛍光体シートとは別に、放射線像変換パネルの支持体を用意する。この支持体は、蛍光体シートを形成する際に用いる仮支持体と同様の材料から任意に選ぶことができる。

公知の放射線像変換パネルにおいて、支持体と蛍光体層の結合を強化するため、あるいは放射線像変換パネルとしての感度もしくは画質（解像度、粒状性）を向上させるために、蛍光体層が塗られる側の支持体表面にゼラチンなどの高分子物質を塗布して接着性付与層としたり、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質からなる光反射層、もしくはカーボンブラックなどの光吸収性物質からなる光吸収層などを設けることが知られて

いる。本発明において用いられる支持体についても、これらの各種の層を設けることができ、これらの構成は所望の放射線像変換パネルの目的、用途などに応じて任意に選択することができる。

さらに、特開昭58-200200号公報に記載されているように、得られる画像の解像度を向上させる目的で、支持体の蛍光体層側の表面（支持体の蛍光体層側の表面に接着性付与層、光反射層あるいは光吸収層などが設けられている場合には、その表面を意味する）には微小の凹凸が形成されていてもよい。

工程b)によって得られた蛍光体シートを支持体上に載せ、結合剤の軟化温度または融点以上の温度で、圧縮しながら支持体上に接着する。

本発明の圧縮処理のために使用される圧縮装置の例としては、カレンダーロール、ホットプレスなど一般に知られているものを挙げることができる。たとえば、カレンダーロールによる圧縮処理は、支持体上に工程b)によって得た蛍光体シートを載せ、結合剤の軟化温度または融点以上に加

熱したローラーの間を一定の速度で通過させることにより行なわれる。ただし、本発明に用いられる圧縮装置はこれらのものに限られるものではなく、上記のようなシートを加熱しながら圧縮することのできるものであればいかなるものであってもよい。

圧縮の際の圧力は、 50 kg/cm^2 以上であるのが一般的である。

上記のようにして支持体上に形成された蛍光体層の空隙率は、次の(1)式により理論的に求めることができる。

以下余白

$$\frac{V_{air}}{V} = \frac{(a+b)\rho_z\rho_y}{V-A(a\rho_y+b\rho_z)}$$

$$V[(a+b)\rho_z\rho_y - a\rho_y\rho_{air} - b\rho_z\rho_{air}] \quad \text{--- (I)}$$

(ただし、V : 蛍光体層の全体積

V_{air} : 蛍光体層中の空気体積

A : 蛍光体層の全質量

ρ_z : 蛍光体の密度

ρ_y : 結合剤の密度

ρ_{air} : 空気の密度

a : 蛍光体の重量

b : 結合剤の重量)

さらに(Ⅰ)式において、 ρ_{air} はほぼ0であるから、(Ⅰ)式は近似的に次の(Ⅱ)式で表わすことができる。

以下全白

るための透明な保護膜が設けられている。このような透明保護膜は、本発明による反射型変換パネルについても設置することが好ましい。

透明保護膜は、たとえば、酢酸ビニル、ニトロセルロースなどのセルロース誘導体；あるいはポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチロール、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニル共ポリマーなどの合成高分子物質のような透明な高分子物質を適当な溶媒に溶解して調製した溶液を蛍光体層の表面に塗布する方法により形成することができる。あるいは、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミドなどからなるプラスチックシート；および透明なガラス板などの保護膜形成用シートを別に形成して蛍光体層の表面に適当な接着剤を用いて接着するなどの方法によっても形成することができる。

保護膜の膜厚は一般に約0.1乃至30μmの範囲にある。

$$\frac{V_{air}}{V} = \frac{(a+b)\rho_z\rho_y}{V-A(a\rho_y+b\rho_z)}$$

$$V[(a+b)\rho_z\rho_y] \quad \text{--- (Ⅱ)}$$

(ただし、V、V_{air}、A、 ρ_z 、 ρ_y 、a、およびbの定義は(Ⅰ)式と同じである)

本発明において、蛍光体層の空隙率は(Ⅱ)式より計算して求めた。

また、蛍光体の充填率は次式(Ⅲ)によって求めることができる。

$$A/a\rho_y$$

$$V[(a+b)\rho_z\rho_y] \quad \text{--- (Ⅲ)}$$

(ただし、V、V_{air}、A、 ρ_z 、 ρ_y 、a、およびbの定義は(Ⅰ)式と同じである)

通常の反射型変換パネルにおいては、前述のように支持体に移す側とは反対側の蛍光体層の表面に、蛍光体層を物理的および化学的に保護す

さらに、得られる画像の鮮明度を向上させる目的で、上記の少なくともいずれかの層に励起光を吸収し、輝光光を吸収しないような着色層を加えてもよい(特公明59-23400号参照)。

次に本発明の実施例を記載する。ただし、これらの各実施例は本発明を制限するものではない。
[実施例1]

蛍光体：BaFBr:Eu²⁺ 100gを溶剤：2-ノロバノール50g中に分散させ、ここにチタネート系カップリング剤：チトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート[味の素製プレニアクトKR46H]0.25g(溶剤の0.5wt.%)を加えた。これをローラーミルで4時間混合し、分級したものを減圧下150℃で乾燥した。

次に、蛍光体シート形成用溶剤として、上記の処理を終えた蛍光体100g
結合剤：ポリウレタン

(住友バイエルウレタン株式会社)

TPAL-3-2825 [固形分40%])・22.5g

重合防止剤：ビスフェノールA型エポキシ樹脂

・・・・・・1.0g

を、メチルエチルケトンと2-プロパノールの1:1混合溶液に加え、プロペラミキサーで分散させて、粘度が30PS(25℃)の塗布液を調製した(顔料割/蛍光体比=1/20)。これにシリコン系塗布剤が塗布されているポリエチレンテフタレート(仮支持体、厚み180 μ m)上に塗布し、乾燥した後、仮支持体から剥離して蛍光体シートを形成した。

一方、光反射層形成用塗布液として、

Rafra(粒子径1~5 μ mの範囲の粒子

を30%含有)・・・・・・214g

軟質アクリル樹脂固形分・・・・・・25.7g

エポキシ樹脂・・・・・・10.7g

ニトロセルロース(硝化度1.15%)

固形分10重量%)・・・・・・84g

を、メチルエチルケトンに加え、プロペラミキサーで分散させて、粘度が25~35PS(25

kgw/cm²の圧力、80℃の温度で連続的に行った。この圧縮により、蛍光体シートと支持体上の光反射層は完全に融着した。

この圧縮の後、ポリエステル系接着剤が片面に塗布されているポリエチレンテフタレートの透明フィルム(厚さ10 μ m)を、接着剤側を下にむけて覆着することによって透明保護膜を形成した。

以上のようにして、支持体、下塗層、光反射層、蛍光体層、透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

【比較例1】

実施例1において、テタネート系カップリング剤の代りに、シランカップリング剤：テ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業調製品BM403)U・25gを用いること以外は実施例1と同様にして支持体、下塗層、光反射層、蛍光体層、透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

【比較例2】

て)の分散液を調製した。

また、さらに別途に下塗層形成用塗布液として、

軟質アクリル樹脂固形分・・・・・・90g

ニトロセルロース・・・・・・50g

をメチルエチルケトンに加え分散、混合して、粘度が3~5PS(25℃)の分散液を調製した。

厚さ300 μ mのポリエチレンテフタレート(支持体)をガラス板上に水平に置き、上記の下塗層形成用塗布液をドクターブレードを用いて支持体上に均一塗布した後、25℃から100℃に徐々に上昇させて塗布膜の乾燥を行ない、支持体上に下塗層を形成した(塗布膜の厚さ：15 μ m)。さらに、上記の光反射層形成用塗布液を塗布し(塗布膜の厚さ：80 μ m)、同様に乾燥を行ない、支持体上に下塗層、光反射層を形成した。この上に最初に作成しておいた蛍光体シートを載せ、圧縮を行った。

圧縮は、カレンダーロールを用いて、400

実施例1において、蛍光体の表面処理を行なわない以外は実施例1と同様にして支持体、下塗層、光反射層、蛍光体層、透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

放射線像変換パネルの評価

上記のようにして製造した、実施例、比較例の各放射線像変換パネルの蛍光体層における、蛍光体充填率を(Ⅲ)式によって求めた。ただし、蛍光体の密度は、5.1g/cm³とし、顔料割の密度は、1.14g/cm³とした。

また、上記の各放射線像変換パネルに管電圧80KVpのX線を照射したのち、He-Neレーザー光(波長：632.8nm)で励起して、各パネルの輝度発光量を測定した。

結果を第1表に示す。

輝度発光量は比較例1のパネルの輝度発光量を100とした相対値で表わした。

以下余白

第1表

	輝尽発光量	蛍光体充填率 (%)
実施例1	107	73.4
比較例1	100	70.8
比較例2	98	70.5

第1表から明らかなように、本発明の放射線変換パネルは蛍光体充填率が高く、しかも輝尽発光量も高いものであることが分る。また、本発明の放射線変換パネルの製造法が肝臓処理による輝度低下を抑制しつつ蛍光体充填率を高めることのできるものであることも分る。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

代理人 弁護士 藤川豊男